

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-278510

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 107/00	J E K			
193/04	J A K			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-76917

(22) 出願日 平成6年(1994)4月15日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 石黒 秀之

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 田中 玲子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 生分解性ホットメルト型接着剤

(57) 【要約】

【目的】 微生物分解性を備えるホットメルト型接着剤を提供する。

【構成】 生ロジン100重量部と天然ゴム10~200重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス10~200重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 生ロジン 100 重量部と天然ゴム 10～200 重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス 10～200 重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤。

【請求項 2】 植物系もしくは動物系ワックスが、カスターワックス、カルナバワックス、キャンデリアワックス、大豆硬化油、パラフィンワックス、モンタンワックス、ライスワックスから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の生分解性ホットメルト型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、微生物による分解性を有することを特徴とするホットメルト型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホットメルト型接着剤とは、熱可塑性樹脂を主成分とした 100% 固形分の常温では固体の接着剤のことである。アブリケータと呼ばれる塗布機の中で加熱溶融し、溶融状態で被着体に塗布して圧着後数秒で接着を完了することができる。加熱溶融して適用し、冷却により固化させて接着力を得るものとしては、古くから硫黄、アスファルト、ワックスなどがあるが、ここでいうホットメルト型接着剤とは、接着時の作業性、接着後の性能が十分に考慮された熱可塑性樹脂を主成分とした多成分系接着剤のことである。ホットメルト型接着剤は水や溶剤などを含んでいないため、乾燥時間や乾燥装置を必要としないので、接着剤を適用後短時間の圧着で接着が完了できる。このような利点があるため、ホットメルト接着剤は接着作業の高速化、接着作業時の無公害化に適したものであるとして、今日ではあらゆる工業分野に広く利用されている。

【0003】 ホットメルト型接着剤を構成する成分としては、熱可塑性樹脂、粘着付与剤、ワックス類などで、必要に応じて酸化防止剤、充填剤が配合される。各成分の割合は作業性（溶融粘度、オープンタイム、固化速度、熱安定性など）および性能（粘着性、耐熱性、耐寒性など）が考慮されて決定する。ホットメルト型接着剤の配合成分と役割を以下に説明する。

【0004】 熱可塑性樹脂（ベースポリマー）

ベースポリマー条件としては、凝集力、接着力、たわみ性に優れるほかに、他樹脂との相溶性が良いことである。現在最も広く利用されているものとしては、エチレン-酢酸ビニルポリマー（EVA）であるが、ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン（APP）、エチレン-アクリル酸エチルコポリマー（EEA）、ポリアミド、ポリエステルなどがある。

【0005】 粘着付与剤（タッキファイア）

粘着付与剤の具備すべき条件は、ベースポリマーと相溶してホットタック性を接着剤に付与すると同時に、溶融粘度を下げ塗布時の作業性を良くするものである。この

ような粘着付与剤としては、従来よりロジン誘導体やテルペンなどの天然品を利用した樹脂が主として使用されてきたが、石油樹脂などの炭化水素樹脂の品質が改良されるに及んで天然物を圧倒するようになった。

【0006】 ワックス

ワックスは接着剤の溶融粘度を下げることで、オープンタイム、軟化点、硬度、ホットタック性、ブロッキング性などの物性調整に使用される。非常に便利なものであるが、添加量によっては接着力の極端な低下と接着剤の収縮率も大きくなる。

10 【0007】 このような素材で作られたホットメルト型接着剤は、紙ラベルや生分解性プラスチックなどに用いられた場合分解しないため塊として埋め立て地または河川湖沼中に残ってしまい問題が生じていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従来のホットメルト型接着剤は、経済性や安全性などの点に優れていて、大量消費分野である包装、製本、合板、木工関係などに使われている。今後は、環境問題などに適した接着剤が要求されていくと考えられる。例えば、シャンプーなどの容器は、使用済みのものの処理に問題があった。すなわち、プラスチック製の容器では化学的に非常に安定であるため、特殊な焼却炉で燃すか、そのまま埋め立てるしか方法がなかった。埋め立てについては近年特に関心が高まりつつあるように、環境汚染の問題などで好ましいとは言えない。そこで、最近廃プラスチックによる地球環境問題の解決法の一つとして、世界的に生分解性のプラスチックが注目されている。この生分解性プラスチックはプラスチック容器などに用いられるようになった。しかしながら、これまでこの生分解性プラスチック容器に使用される生分解性接着剤はなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】 このような問題を解決しようとするために、本発明は創案されたものであって、その目的は、微生物分解性を備えるホットメルト型接着剤を提供することにある。

【0010】 本発明は、生ロジン 100 重量部と天然ゴム 10～200 重量部と植物系もしくは鉱物系ワックス 10～200 重量部とからなる生分解性ホットメルト型接着剤に関する。

40 【0011】 本発明に用いられる天然ゴムはパラゴムノキ（*Hevea brasiliensis*）の樹皮を傷つけて得られる乳液（ラテックス）を採集して、濾過、凝固、圧延、くん煙、水切り、熱風乾燥など行なって製造されたものであり、主成分は、シス-1,4-ポリイソプレンである。製造法によって、スモークドシート、パールクレープ、ヘベアクリムがあるが、いずれも本発明の生分解性ホットメルト型接着剤として使用できる。また、本発明に用いられる天然ゴムラテックスとはパラゴムノキの樹皮を傷つけて得られる乳液（ラテック

ス)を採集したものをアンモニアで安定にしたものである。新鮮なラテックスを顕微鏡で観察すると、形状の異なる大小不同のゴム粒子が活発にブラウン運動している。ゴム粒子は蛋白質の保護膜で包まれていて、表面が負に帯電しており、お互いに反発し合っているため、これによりラテックスのコロイド系は安定を保っている。このラテックス粒子の大きさは、直径0.1~0.5ミクロンである。

【0012】ラテックス中のゴム粒子の表面は、フォスフォリビッド、蛋白質の層で包まれ、保護されている。この保護層はラテックスの安定性、コロイド挙動を決定する重要な役割をしている。ゴム粒子とフォスフォリビッド、蛋白質との結合は、かなり強固であるが、シス-1,4-ポリイソプレンであることは既に周知の事実であり、数平均分子量は10万~100万程度である。樹から採取されたラテックスは、ゴム分30~40%で消費地に輸送するには水分が多く不経済であるから、ゴム分を60~70%に濃縮している。濃縮方法には、遠心分離法、クリーミング法、蒸発法および電気傾斜法などがある。新鮮なラテックスは大体中性でpH7であるが、放置すると細菌や酵素の作用で酸性を増し、pH5付近で自然凝固する。これを防止するため、通常天然ゴムラテックスは濃縮を行なった後、アンモニアを加えてpH9~10、すなわちアルカリ性を保っている。アンモニアが添加された安定な状態においても、フォスフォリビッド、蛋白質は次第に分解していくが、ゴム粒子保護層に高級脂肪酸石鹸が生成され、保護されるので安定性に変化はない。また、加硫などの架橋処理をした天然ゴムは生分解性が低下する。

【0013】本発明に用いられる生ロジンは、松科のPinus属諸種より採取され、採取の方法で、だいたい三つに種別できる。一番目はガムロジンで、樹皮をV字に切って採取した松脂を、水蒸気蒸留にかけ、軽留分を除去して残ったものである。第二はウッドロジンで、松の切り株の溶剤抽出によって得られる。第三はトール油ロジンで、製紙工場からでてくるスラッジを集めて、分留して得られる。生ロジンは90%以上の樹脂酸と10%程度の中性物質からなり、樹脂酸の主成分はアビエチン酸、レボピマル酸、ネオアビエチン酸、バラストリン酸などである。本発明の生ロジンとして使用できるのはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどがある。

【0014】本発明に用いられるワックスは、植物系ワックスまたは鉱物系石油ワックスで、特にカスターワックス、カルバナワックス2号、キャンデリア、大豆硬化油、ライスワックス、180℃マイクロワックス、パラフィンワックス、モンタンワックスである。ワックスとは、脂肪酸と水に不溶性な高級一価アルコールまたは二価アルコールとのエステルをいい、脂肪酸とグリセリンとのエステルを主成分とする油脂とは別種のものである。

る。植物系ワックスは植物の表皮にあってその湿潤、乾燥などを防ぎ、また断熱の作用をもつ。鉱物系石油ワックスはワックスの種類は多種多様であるが、一般にパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどがある。パラフィンワックスは炭素数25から35くらいまでのn-パラフィンと呼ばれる直鎖状炭化水素の混合物が主体で、イソパラフィンおよびシクロパラフィンを大量に含み、混合比率によって性質が大きく違う。パラフィンは組成が比較的単純なため、性質も多様性がないが、マイクロワックスは柔軟性、接着性、熱安定性、耐寒性などに特徴を持たせることができる。

【0015】このような天然ゴムの分解菌は一般の土壤に生息する菌であり、特殊な菌ではない。天然ゴムの分解菌は土井ら(特公昭63-5426、日本農芸学会誌、65、981(1991)、Appl. Environ. Microbiol. 50、965(1985))によって、ノカルディア属またはロドコッカス属であることが知られている。また、本発明に用いられるワックスの生分解性は一般の土壤中に生息する菌であり、特殊な菌でない。ワックス類の生分解性は、これまでいくつかの論文(油化学、36、46(1987)、油化学、36、852(1987))で報告されている。

【0016】本発明において、充填剤、軟化剤、酸化防止剤として、炭酸カルシウム、クレー、酸化亜鉛、二酸化チタン、プロセスオイル、エキステンダーオイル、ポリイソブチレン、ポリブテン、液状ポリイソブレン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンなどを添加しても差しつかえない。本発明は生分解性を必要とするホットメルト型接着剤に適用される。

【0017】生ロジン、天然ゴムとワックスの組成は、生ロジン100重量部に対して、天然ゴム10~200重量部、好ましくは20~150重量部の割合で用いられ、ワックスは生ロジン100重量部に対して10~200重量部好ましくは20~100重量部である。天然ゴムは生ロジン100重量部に対して、10重量部以下であると保持力が低下し、200重量部以上であると熱をかけても溶解せず、ホットメルト型接着剤にならない。ワックスは生ロジンに対して、10重量部以下であると固まり速度が遅く、200重量部以上であると接着力が低下する。

【0018】

【実施例】以下に、実施例によって本発明の接着剤を説明する。例中、部とは重量部を、%とは重量%をそれぞれ表す。

実施例1

ロジンの生分解性

サンプル

生ロジン(中国ロジン)

ロジンエステル

水添ロジンエステル

二塩基酸変性ロジンエステル

重合ロジンエステル

土壌からの微生物懸濁液は、北海道、秋田県、宮城県、茨城県、千葉県、東京都、群馬県、静岡県、愛媛県、岡山県より土を採取した土壌に含まれる菌を抽出し用いた。その育成培地としては、表1のような無機塩類からなる合成培地を用いた。この培地40ミリリットルに対して、生ロジンの粉末30mgと微生物懸濁液0.06

【0019】

【表1】

(NH ₄) ₂ SO ₄	2.0g
KH ₂ PO ₄	1.5g
NaHPO ₄ ・12H ₂ O	1.5g
MgSO ₄ ・7H ₂ O	0.5g
NaCl	0.1g
CaCl ₂ ・2H ₂ O	0.02g
FeSO ₄ ・7H ₂ O	0.01g
MnSO ₄ ・4~6H ₂ O	2.0mg
ZnSO ₄ ・7H ₂ O	2.0mg
Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O	2.0mg
超純水	1ℓ
NaOHでpHを7.2に調整	

【0020】比較例1~6

比較例として、菌をいれなくて生ロジンのみ（比較例1）、ロジンを入れなくて菌のみ（比較例2）、ロジン誘導体（ロジンエステル、水添ロジンエステル、二塩基*

		TOC (ppm)	生菌数 (CFU)
実施例 1	生ロジン+菌	330	6.7×10 ⁷
比較例 1	生ロジンのみ	1160	0.0
比較例 2	菌のみ	2	9.2×10 ⁵
比較例 3	ロジンエステル	3	1.4×10 ⁵
比較例 4	水添エステル ロジン	5	2.3×10 ⁵
比較例 5	二塩基酸変性 ロジンエステル	4	2.2×10 ⁵
比較例 6	重合ロジン エステル	5	1.5×10 ⁵

CFU: colony forming unit (生菌数)

【0022】実施例2~6

天然ゴムの生分解性

サンプル

天然ゴム

ベールクレープ（素練り10回、0回）

スモークドシート

ヘベアクラム

* 酸変性ロジンエステル、重合ロジンエステル）+菌（比較例3~6）を同様の方法で行なった。

測定項目

1) 培養液中の有機炭素 (TOC) の測定

約80日間培養した培養液を0.45μmのフィルトレーションを行ない、浮遊物を取り除いた後に適当に希釈してTOCの測定を行なった

2) 菌数の測定

約80日間培養した培養液を1~10万倍希釈を行なったものについて、(DIFCO社製Nutrient Broth)に寒天を混合した培地（以下NB寒天平板培地と略す）で培養し、1ミリリットル当たりの生菌数の測定を行なった。

結果

1) TOCの値は水溶液中に溶解出したロジンの成分の炭素量を示している。菌を入れた実施例1のTOCの値が比較例1と比較して小さいのは溶解出したロジンを分解した為である。

2) 菌を入れた実施例1ではロジンを栄養源として増殖したために菌の数が比較例2よりも約100倍増えていることが分かる。

3) ロジン誘導体が生分解性がないためにロジン誘導体+菌の系はいずれもTOC濃度及び菌数の測定から比較例2と変わらない。すなわち、微生物の増殖がないことが判る。

以上より生ロジンは生分解性を有することがロジン誘導体はないことが分かる。

【0021】

【表2】

天然ゴムラテックス（水分散した天然ゴムを乾燥させた塊を用いた。）培養液は比較例1と同様に調整し、上記の天然ゴム（70%エタノールで滅菌した）0.5gの塊を添加して行なった。

測定項目

1) 重量測定

50 サンプルの初期および処理後の重量測定は、相対湿度5

0±5%、温度23±2℃において、48時間以上調湿した後行なった。培養40日間行なった上記天然ゴムのサンプルは傷めないように水洗いし、乾燥してから重量*

$$\text{重量保持率} = 100 \times (W2/W1) \quad (\%) \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、W1：培養前の重量

W2：培養後の重量

2) 分子量の変化

分析方法：GPC (Gel Permeation Chromatography)

サンプルの調製方法：乾燥させた天然ゴムをTHFに溶かし、可溶性の部分のみを測定した。

結果

【0023】

【表3】

		実施例 2 パールクレープ 素練りなし	実施例 3 パールクレープ 素練り10回	実施例 4 スチート	実施例 5 パールクレープ
重量 変化	培養後 ／ 培養前	88%	88%	92%	96%
平均 分子 重量	培養前	18.0×10 ⁵	15.6×10 ⁵	13.8×10 ⁵	14.2×10 ⁵
	培養後	8.5×10 ⁵	6.0×10 ⁵	10.1×10 ⁵	10.7×10 ⁵

【0024】1) 微生物を入れた培養液の天然ゴムの重量は天然ゴムのみと比べて1割程度重量が減少していることが分かった。この減少分は微生物による分解と考えられる。

2) 天然ゴムの分子量は明らかに減少していることが分かった。

【0025】実施例7～13

ワックスの生分解性

サンプル

カスターワックス (植物系ワックス)

カルナバ2号 (植物系ワックス)

キャンデリア (植物系ワックス)

大豆硬化油 (植物系ワックス)

パラフィンワックス (鉱物系石油ワックス)

モンタンワックス (鉱物系石油ワックス)

ライスワックス (植物系ワックス)

比較例7～8

比較例7としてワックスを入れないで菌のみ、合成炭化水素からなるポリエチレンワックス (比較例8) と菌を入れて同様の方法で行った。

測定項目

培養液は比較例1と同様に調製し、上記のワックス0.5gの粉末を添加して行なった。生分解性の有無は3ヶ月後の生菌数を測定して、増殖がみられるものについて生分解性があると判断した。

結果

*測定を行なった。測定値はmgまで行ない、それぞれのサンプルについて下記の式により重量保持率を計算した。

$$\text{重量保持率} = 100 \times (W2/W1) \quad (\%) \quad \dots \text{式(1)}$$

【0026】

【表4】

		生菌数 (CFU)
実施例 7	カスターワックス	3.1×10 ⁴
実施例 8	カルナバ2号	4.5×10 ⁵
実施例 9	キャンデリア	1.5×10 ⁵
実施例 10	大豆硬化油	4.8×10 ⁵
実施例 11	パラフィン ワックス	6.2×10 ⁵
実施例 12	モンタンワックス	3.5×10 ⁵
実施例 13	ライスワックス	1.7×10 ⁵
比較例 7	菌のみ	1.9×10 ⁴
比較例 8	ポリエチレン ワックス	2.0×10 ⁴

CFU: colony forming unit (生菌数)

【0027】ワックス類の中で植物系ワックス、鉱物系石油ワックスの培養液中の菌数はワックスを入れない系と比べて増殖していることが分かる。菌が植物系、鉱物系石油ワックス類を分解し栄養源とした為に、増殖した。

【0028】比較例14

天然ゴム (パールクレープ、10回素練り)、中国ロジン、生分解性のあるモンタンワックスを加熱して溶解混合し、ホットメルト型接着剤を得た。得られたホットメルト型接着剤の剪断接着力、保持力の評価を次のようにして行い、表5が得られた。

【0029】剪断接着力

縦50mm、横10mm、厚さ0.5mmの1枚のアルミニウム板それぞれの一端に、得られた接着剤を加熱溶解、塗工し同じ大きさのアルミニウム板を接着させた。その後、25℃、相対湿度65%の条件下、引っ張り速度5mm/分で剪断強度を測定した。

【0030】保持力

得られたホットメルト型接着剤を幅25mm、長さ50mm、厚さ0.1mmアルミニウム板とたて25mm、横25mmの部分を紙やすり#280で研磨したステンレススチール板 (SUS304) に接着し、荷重1kgでアルミニウム板がステンレススチール板からズレ落ちた距離 (mm) を測定した。

【0031】土壌埋設

埋設場所は、管理可能でなるべく自然環境に近い水平な土地を設定した。埋設場所は埋設前に、除草、小石の除

去を行なった。埋設前の土壌を表面から約10cm分取りだし、フルイに掛けてなるべく均質にした。均質化した土壌の半分を生め戻し、表面を軽くならしした。30mm×100mmのサンプル（アルミニウム板にホットメルト接着剤厚さ0.5mmつけたもの）を地表に配置した。均質化した土壌の残量でうめ戻し、サンプルが地表下約5cmに位置するように地表を軽くならしした。埋設＊

＊した場所は試験期間中除草などを行わず、自然状態のまま放置した。180日後サンプルを掘り起こし、サンプルの重量保持率を式（1）より調べた。

結果
【0032】
【表5】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		14	15	16	17	18	9	10	11	12	13
天然	ペーパレプ	100	10	200	100	100		5	210	100	100
ゴム	素練り10回										
合成	SISブロック						100				
ゴム	コポリマー										
粘着付与剤	生ロジン	100	100	100	100	100		100	100	100	100
	対メタリン酸共重合体						100				
ワックス	モンタンワックス	50	50	50	10	200		50	50	5	210
	ポリエチレンワックス						50				
粘着特性	粘着接着力(kg/in)	1.0	0.5	0.8	0.5	0.5	1.0	<0.3	加熱しても溶解せず	固まり速度が遅い	<0.3
	保持力(分)	>60	>60	>60	15	>60	>80	12			50
生分解性	微生物の増殖(白濁の有無)	増(有)	増(有)	増(有)	増(有)	増(有)	無(無)	増(有)			増(有)
	土壌埋設(6ヵ月後)重量保持率	55%	60%	57%	58%	60%	100%	53%			58%

【0033】実施例14～18によれば接着力もよく、生分解性を有する結果を示した。
【0034】比較例9～11
比較例として、合成物からなるホットメルト接着剤と上記以外の天然ゴム、生ロジン及びワックスの組成比からなるホットメルト型接着剤の剪断接着力、保持力及び生分解性を比較例9～11に示した。

【0035】
【発明の効果】本発明のホットメルト型接着剤は生分解性を有し、かつ接着特性に優れている。さらに、その処理が問題視されている接着剤が、微生物により分解され、使用時に溶剤が揮発することない環境問題に有効な接着剤として利用される。